⑲日本菌特許庁(JP)

10 特許出願公開

□ Ø 公開特許公報(A)

昭61-148048

Olnt Cl.4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986)7月5日

B 32 B 17/10 # B 32 B 33/00

6122-4F 6122-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

❷発明の名称

フオトクロミツク積層体

②特 願 昭59-275628

20出 **夏 昭59(1984)12月24日**

砂発 明 者 細 田

雅弘

字治市字治里尻32

印発明 者 渡辺

康 光

成

京都市伏見区醍醐京道町3-27

砂発明者 垣下. 智

城陽市寺田大谷26番地77

②出 顋 人 ユニチカ株式会社 尼崎市東本町1丁目50番地

明和

1.発明の名称

フォトクロミック積層体

2. 特許請求の範囲

(1) 透明性樹脂に下記一般式 (I) で示されるスピロナフトオキサジン誘導体を含有させてなるフォトクロミック層と、透明性材料層とが一体化してなり、かつ該フォトクロミック層が透明性材料層間に介在してなるフォトクロミック積層体。

(式中, Rは低級アルキル基, X, Xiは水素 原子, 水酸基, 低級アルコキン基又はハロゲン原子, Xi, Xiは水素原子, 低級アルキル基, 低級アルコキシ基。ハロゲン原子, ニトロ基 又はシアン基を表す。)

- ②透明性材料層が無機ガラス板である特許請求 の範囲第1項記載の積層体。
- (3) 透明性材料層が有機プラスチック材料層である特許線次の範囲第1項記載の積層体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、先照射により吸収スペクトルが可逆 的に変化する現象、すなわちフォトクロミズムを 示す積層体に関するものであり、さらに詳しくは フォトクロミック物質としてスピロナフトオキサ ジン誘導体を含有し、感度が高く、戻り速度が く、かつ繰り返し寿命が長いフォトクロミック積 層体に関するものである。

(従来の技術)、(発明が解決しようとする問題点) 従来から、有機フォトクロミック物質を適当な 透明性樹脂に溶解せしめた組成物を日光遮断材料 あるいは装飾材料に応用することは提案されてい る。しかし、たとえばベンプスピロピラン類、ト

特開昭61-148048 (2)

リフェニルメタン類、ジチゾン類あるいはピオロゲン類などの有機フォトクロミック物質を用いた組成物は、繰り返し寿命、発色感度あるいは暗所における戻り速度といったフォトクロミック材料に要求される性能のなかで、発色感度は良好であるが、繰り返し寿命及び暗所における戻り速度といった点で構足できるものではなく、現在実用化されていない。

また、特公昭45-28892号公報や特開昭55-36284 号公報にはスピロナフトオキサジン誘導体を含む 組成物が記載されているが、これらは発色感度が 高い、暗所における戻り速度が早いといった特長 を有しているが、紫外光に対し徐々に応答しなく なるなど繰り返し寿命に実用上問題がある。

「問題を解決するための手段」

本発明者らは、かかる状況に鑑み、繰り返し寿命、発色感度及び暗所における戻り速度といった要求性能を十分に満足したフォトクロミック材料を提供することを目的として種々検討を重ねた結果、透明性樹脂とスピロナフトトキサジン誘導体

本発明の積層体は、前記スピロナフトオキサジン誘導体を含有させたフォトクロミック組成物の発色感度が高い、暗所における戻り速度が速いといった特長を保持したまま、繰り返し寿命が奢しく同上し、実用価値が飛腿的に増大した。

以下,本発明を図面を用いて説明する。

第1図は、本発明の積層体の最も基本的な一実 施職様を示す断面図である。透明性材料層1の上 にスピロナフトオキサジン標準体を含有したフォ トクロミック層2及び透明性材料層1を順次積層 し、一体化することによりフォトクロミック積層 体が形成される。

本発明の程度体を構成する透明性材料層 1 としては、無機ガラス板が好ましく用いられるが、透明であれば有機プラスチック材料からなるフィルム、シート状物あるいはコーティング膜も適用可能である。いずれの材料も全光線透過率が65%以上のものが好ましい。透明性材料層 1 の厚みは、酸素ガスパリヤー性を発現させるうえで 0.1 μ以上、とくに15 μ以上であることが好ましい。透明

とからなるフォトクロミック層を、透明性材料層間に介在させ、一体化することにより、繰り返し寿命が一段と優れたフォトクロミック積層体が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は透明性樹脂に下配一般式 (I)で示されるスピロナフトオキサジン誘導体を含有させてなるフォトクロミック層と、透明性 材料層とが一体化してなり、かつ該フォトクロミック層が透明性材料層間に介在してなるフォトクロミック積層体である。

(式中、Rは低級アルキル基、X1、X2は水素原子、水酸基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子、X3、X4は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ 法、ハロゲン原子、ニトロ基又はシアン基を表す。)

性材料層1が優れた酸素パリヤー性能を有する場 合は、その厚みは 0.1μ以上で十分であるが、稜 層体の製造の容易さからみれば、無機ガラス板の 場合は0.1~10mm、有機プラスチック材料からな るフィルムやシートの場合は 2 μ~10mm, コーテ ィング膜の場合は 0.1~30mであることが好まし い。本発明において好ましく用いられる有機プラ スチック材料としては、例えばナイロン6,ナイ ロン66、ナイロン4.6 、ナイロン11、ナイロン12、 ポリエチレンテレフタレート、アセチルセルロー ス、トリアセチルセルロース、ポリエチレン、ポ リプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化 ピニル、ポリ塩化ピニリデン。ポリ弗化ピニリデ ン、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレ ート、ポリウレタン、ポリアリルグリコールカー ボネート,ポリ酢酸ピニル,ポリサルフォン,ポ リエーテルサルホン,ポリスチレン等があげられ, また優れた酸素ガスパリヤー性能を有する材料と しては例えば無機ガラス、ナイロン 6、 ポリプロ ピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニ

ルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ピニリ_ー デン、ポリ弗化ビニリデン、ポリ三弗化エチレン

等があげられる。

積層体を構成するフォトクロミック層 2 は、透 明性樹脂に前配一般式(『)で示されるスピロナ フトオキサジン誘導体を含有させたものであるが、 誘導体の含有量が 0.1~80重量%であって、厚み が均一で、かつ 1 mm以下、とくに 2 ~ 20 µ の 範囲 のものであることが好ましい。フォトクロミック 層を構成する透明性樹脂としては、フォトクロミ ック層形成時の可視光線透過率が 550naにおいて 60%以上を保持するものが好ましく用いられる。 そのような透明性樹脂としては、例えばポリメチ ルメタアクリレートのようなアクリル系ポリマー、 ポリスチレンのようなスチレン系ポリマー、ポリ カーポネートのようなポリエステル系ポリマー。 ポリエチレンオキシドのようなポリエーテル系ポ リマー、ナイロン6のようなポリアミド系ポリマ - , ポリエチレンのようなオレフィン系ポリマー、 エチルセルロースのようなセルロース系ポリマー、

ポリピニルアルコール, ポリピニルブチラール, ポリ酢酸ピニル、ポリ塩化ピニル、ポリ塩化ビニ リデン、ポリグリシジルメタアクリレート、ポリ ウレタン、ポリーN-ピニルカルパゾールとこれ らの共重合体及びそれらの混合物をあげることが でき、またそれらは必要に応じて架橋されたもの であってもよい。フォトクロミック層2は、例え ば透明性樹脂と前記スピロナフトオキサザン誘導 体をロールミル等に加えて混和し、ついでプレス 機等を用いてシート化するかあるいは透明性樹脂 と前記スピロナフトオキサジン誘導体を適当な有 機溶剤に溶解させ、その溶液を水平のとれた位置 でガラス板等に塗布、乾燥させるか、あるいは透 明性樹脂のシート状物を得た後、このものに染色 法により前記スピロナフトミキサジン誘導体を含 有させることにより作成することができる。

本発明の積層体を製造するには、一般的にはフォトクロミック層 2 を 2 枚の透明性材料層 1 の間に挟み込み、フォトクロミック層 2 の透明性樹脂が軟化する温度まで徐々に加熱するとともに、透

明性材料1間に圧力をかけてフォトクロミック層 2と透明性材料層1との間にある空気を完全に脱っ 気してフォトクロミック層2と透明性材料層1の 接合を行えばよい。また、本発明の積層体は。フ ォトクロミック層 2 の両面に透明性材料を溶媒に 分散させるか、あるいは溶解させた分散液又は溶 液を塗布、乾燥させることによっても製造するこ とができる。本発明の積層体において、透明性材 料層1は同じものであってもよいし、例えば片面 が無機ガラス板やフィルムやシート状物であって。 残りの片面がコーティング膜であるなど異なった ものであってもよい。透明性材料層1とフォトク ロミック層2との接合が不十分なため、積層体を 形成した後にはがれたり、温気が入るような場合 には、透明性材料層1及び透明性樹脂との接着性 が優れた樹脂を用いて透明性材料層1とフォトク ロミック層 2 の間に接着層を形成し、接着性の改 良を行うこともできる。また、本発明のフォトク ロミック積層体を連続工程化により製造するには、 例えばまず機械的強度と可提性を有した透明な支

持体フィルム、好ましくはポリエチレンテレフタ レートの二軸延伸フィルムやナイロン6の二軸延 伸フィルムの片面あるいは両面に透明性樹脂と前 / 記スピロナフトオキサジン誘導体からなるフォト クロミック層 2 を形成し、ついてこのフィルムの 両面に必要に応じて接着層を介して透明性材料層 1.を積層し、加熱、加圧処理すればよい。このよ うにして得られた本発明の実施態様を第2図~第 5 図に示す。第2 図は、透明性材料層 1 とフォト クロミック層 2 の間に接着層 3 を設け、接着積層 した積層体の断面図である。第3図は、透明な支 持体フィルムの両面にフォトクロミック層2を形 成させ、これに透明性材料層1を積層した積層体 の断面図である。第4図、第5図は、透明な支持 体フィルム4の片面あるいは両面にフォトクロミ ック層 2 を形成させ、さらにその上に接着層 3 を 介して透明性材料層1を積層した積層体の断面図 である.

(実施例)

以下に本発明をさらに具体的に説明するため。

実施例をあげる。

実施例1~8, 比較例1~8

1.3.3 -トリメチルスピロ (インドリン-2.3' - (3H) -ナフト (2.1- b) - 1.4-オキサジ ン) をポリビニルアルコール (ユニチカケミカル, UMR-80L)、ポリピニルブチラール,フェノキシ樹 脂(ユニオンカーパイト社製。 PKBK).,エチレ ンー酢酸ビニル共重合体 (武田薬品工業, SB-181) のポリマーに対しそれぞれ10重量%になるように 含有させ,ついでそれらから厚みが約20μのフィ ルムを得た。このフィルムを厚さlmmのガラス板 (200mm×50mm) で挟んだ後、加熱真空乾燥機に て圧力 100mmHg. 温度90℃で30分間保持し、つい でオートクレープ中で加熱し、圧力10kg/cdl、温 度 110℃にて20分間保持した。次に冷却、放圧し て種層体を得た。得られた積層体はいずれも無色 透明で、あわ、しわ、くもりなどがなく、全面が 均一な透視性を示した。

この積層体を超高圧水銀燈(牛尾電機社製 USR -500D) 500W を光源として、カットフィルターUV

を行った。接合の方法は前述実験とほぼ同様であるが、圧力12 kg/cd、温度120 でにて20分間で熱圧着を行い、積層体を得た。得られた積層体はいずれも無色透明で、あわ、しわ、くもりなど全くなく、全面が均一な透明性を示した。これら積層体についても繰り返し反復性試験を行った。

また、比較のため接着層のない積層体について も同じ実験を行った。その測定結果も表1に示す。

以上の実験結果により、本発明のフォトクロミック積層体は、従来のフォトクロミック組成物と 比べて繰り返し寿命において著しく向上したこと が理解できる。

実施例 9. 比較例 9

無硬化型ポリウレタン樹脂 (大日本インキ化学工業, クリスポンNT-150) に1.3.3 ートリメチルスピロ (インドリンー2.3'ー (3H) ーナフト [2.1-b] ー1.4 ーオキサジン) を20重量%になるように溶解した。この溶液を厚みが37μのナイロン6二軸延伸フィルム (ユニチカ製) の片面に厚みが5μにあるようパーコーティング法を用いて塗

-29 (東芝硝子社製)を用い、30秒間光照射を行った。その際、飽和光学濃度の測定は発色した際の吸収極大波長 A max 613 nm で行った。次に、繰り返し反復性試験を30秒間光照射の後、30秒間暗所放置を1サイクルとして1万サイクル行った。結果を表1に示す。ここで、発色保持率とは次式で定義されるものである。

また、比較のため、ガラス板で積層していない フィルムについても同じ実験を行った。その測定 結果も表1に示す。

次に、ポリマーとしてポリエステル(東洋紡・バイロン200)、ポリカーポネート(三菱瓦斯化学・52000F)、ポリメチルメタアクリレート(石津製薬・試棄グレード)、ポリスチレン(電気化学、GP-1)を用いて前述の実験と同様にして積層体の作成を試みたが、ガラス板との接着が不良で、接合後にはがれた。そのため、接着層としてポリビニルブチラールの0.38anのシートを用いて接着性の改良

布した後、120 でで2分間熱硬化させた。ついて上記ポリウレタン樹脂層の上にポリ塩化ビニリザン (旭化成、サランラテックス) を厚みが2 μになるように塗布、乾燥してコーティング膜色は無色は無色は無色がなく、全面が均した。このものについて実施例1 とと同様のでした。このものについて実施例1 とに乗り返し反復性試験を行ったその結果を表2に示す。

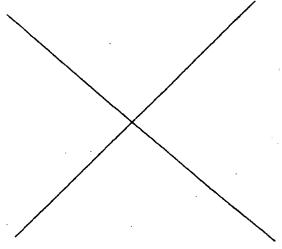
比較のため、ボリ塩化ビニリデン層を積層しなかった積層体の測定結果を併せて表2に示すが、フォトクロミック層の両面を透明性材料層で積層することにより繰り返し奔命が著しく延びたことは明らかである。

実施例10

ガラス板の代わりにポリアリルジグリコールカーボネート樹脂 (PPG 社, CR-39)の厚さ 2 mmのシート状物を用いた以外は実施例 1 と間様にして積層体を作成した。ただし、積層の際にポリアリルジグリコールカーボネートの熱変形によるひずみ

特開昭61-148048 (5)

が起きないよう加熱温度を90℃に低下させて行っ た。作成した積層体は無色透明であわ、しわ、く もりなどなく、全面が均一な透視性を示した。こ の積層体を用い、実施例1と同様の扱り返し反復 性試験を行った。その結果を表2に示すが、フェ トクロミック層の両面を透明性材料層で積層する ことにより扱り返し寿命が著しく延びたことは明 らかである。



(45 世) (45 田) (H45914 # 87
2013日の住宅 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25 25	용
名 第 2 5 5 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	<u>2</u>
	=

		軟	表 1 (778)			
	フォトクロミック層の	技権履	光照射動の 全光線透過率	職所における 戻り 逸度		発保色率
	透明性铁路	を	8	3	光學議疾	
2000年	1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	推	88	45	0.78	83
1100015	ホリエステル	#	88	Q 7	0.73	17
海路 到6	4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	有	25	110	0.08	88
HARRAGE	ボリカーキャート	藥	86	021	0.73	89
大学型	ポリメチル	草	88	Œ	0.57	001
压器 2	1-262565	無	81	25	0.57	KG
MENTS 8	1	¥	88	75	0.88	16
H-65968	キリスナレン	載	88	8	0.93	7,1

88	8
0.T3	0.74
æ	æ
88	88
MDの4は(ゴル) 境(センザ>(2 μ)	1 tan 67 cata (37 pr) 12 L
機能化数	まってっている。
EDEMIS	610000
	83 87.0 02

	フォトクロ ミック周の 透明性報節	改好	财 特 階	光照射的の 全光線透過率 (%)	職所における 東 り 深 隆 (後)	近期の指和 光学濃度	张既 5
=		ガラス版 (1m)	3	88	8	9.83	88
夏	#!! だっぱん アルコーガー	CR-39 & (2m)	(Sm)	88	8	0.73	88
Ę		۲ ا	د	88	ន	0.87	U

特開昭61-148048 (6)



本発明のフォトクロミック積層体は、従来のフォトクロミック組成物の発色感度、戻り速度の低下を引き起こすことなく、繰り返し寿命を飛躍的に増大させることができる、現在、実用までに到っていない有機フォトクロミック材料の商品化を実現させるものである。

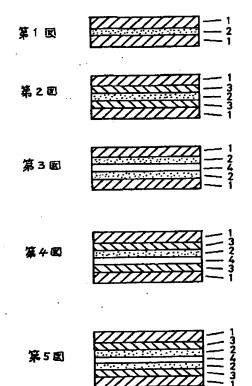
本発明の積層体は建築物、自動車、電車、飛行機などの窓あるいは計器パネル、ショーケース、 眼鏡レンズなどに日光遮断材料として用いられる だけでなく、ディスプレイ材料、光量計、光学フィルター、装飾などの材料として利用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図~第5図は、本発明に基づくフォトクロミック積層体の断面図を示す。

1 … 透明性材料層、 2 … フォトクロミック層、 3 … 接着層、 4 … 透明支持体フィルム

特許出職人 ユニチカ株式会社



4. 4. 14 発行

Œ

平成 3 年 1 2 月 12 日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載 平 4. 4.14発行

号(特開昭 昭和 59 年特許願第 275628 7 月 5 **日** 61 年 61-148048 号, 昭和 号掲載) につ 公開特許公報 61-1481 いては特許法第17条の2の規定による補正があっ 2 (4) ナので下記のとおり掲載する。

B32B 17/10 / B32B 33/00 7141-4F	Int. C1. 5	識別記号	庁内整理番号
	8328 17/10 // 8328 33/00		

1. 事件の表示

特顧昭59-275628号

2.発明の名称

フォトクロミック積層体

3. 植正をする者

事件との関係 特 許

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

式会社

平541

大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号

ユニチカ株式会社 特許部

電話 06-281-5258(ダイヤルイン)

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の概

5. 補正の内容

(1)明細書第3頁第20行「スピロナフトトキサジン」 を「スピロナフトオキサジン」と訂正する。 (2)同書第4頁の一般式(I)を次のように訂正する。

(3)同書第6頁第9行「ナイロン4.6」を「ナイロン 46」と訂正する。

(4)同書第8頁第8行「スピロナフトオキサザン」を 「スピロナフトオキサジン」と町正する。

(5)同書第8頁第15行「スピロナフトミキサザン」を 「スピロナフトオキサジン」と訂正する。

(6)同書第9 貧第20行「例えは」を「例えば」と訂正 する.

(7)同 第12頁下から第6行「52000F」を「S2000F」 と訂正する。

(8)第19頁第5行(できる、」を「でき、」と訂正す **5.**

DECLARATION

I, Tadashi YAMAMOTO, a national of Japan, c/o Yamamoto International Patent Office of 520 Sanno Urbanlife, 1-8, Sanno 2-chome, Oota-ku, Tokyo 143-0023, Japan do hereby solemnly and sincerely declare:

- 1) THAT I am well acquainted with both Japanese Language and English language, and
- 2) THAT the attached document is a full, true and faithful partial translation into English made by me of Japanese Patent Kokai (Laid-Open) No. 61-148048

The undersigned declarant declares further that all statements made herein of his own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under section 1001, of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Singed this day of October 8, 2002.

Tadashi YAMAMOTO

Partial English translation of Japanese Patent Kokai (Laid Open)

Patent Laid Open No. 61-148048

Laid Open date: July 5, 1986

Request for Examination: None

Patent Application No. 59-275628

Application date : December 24, 1984

Inventor(s): Masahiro Hosoda et al

Applicant: Unitika Ltd.

Title of the invention: Photochromic laminate

(Names of individuals and corporation have been translated phonetically)

Claim :

1. A photochromic laminate integrated a photochromic layer containing a spironaphthooxadine derivative represented by the below general formula (I) in a transparent resin and transparent material layers, wherein said photochromic layer is interposed between said transparent material layers.

wherein R is a lower alkyl group; X_1 and X_2 each are a hydrogen atom, a hydroxyl group, a lower alkoxy group or a halogen atom; X_3 and X_4 each are a hydrogen atom, a lower alkyl group, a lower alkoxy group, a halogen atom, a nitro group or a cyan group.

2. The laminate according to claim 1, wherein said transparent material layer is an inorganic glass plate.

3. The laminate according to claim 1, wherein said transparent material layer is an organic plastic material layer.

(Page 2, right lower col. line 7 to page 3, left upper col. line 3)

Examples of organic plastic material to be preferably used include nylon 6, nylon 66, nylon 4,6, nylon 11, nylon 12, polyethyleneterephthalate, acetylcellulose, triacetylcellulose, polyethylene, polypropylene, polyvinylalcohol, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinylidene fluoride, polycarbonate, polymethyl methacrylate, polyurethane, polyacrylglycolcarbonate, polyvinyl acetate, polysulfone, polyethersulfone and polystyrene and examples of materials with excellent oxygen gas barrier property include inorganic glass, nylon 6, polypropylene, polyethyleneterephthalate, polyvinylalcohol, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinylidene fluoride and polyethylene trifluoride.

(Page 3, left upper col., line 13 to page 3, right upper col., line 6)

Examples of such transparent resin include acrylic polymers such as polymethyl methacrylate, styrene polymers such as polystyrene, polyester polymers such as polycarbonate, polyether polymers such as polyethylene oxide, polyamide polymers such as nylon 6, olefinic polymers such as polyethylene, cellulose polymers such as ethyl cellulose, polyvinylalcohol, polyvinyl butyral, polyvinyl acetate, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyglycidyl methacrylate, polyurethane, poly·N·vinylcarbazole and copolymers thereof and mixture thereof.

(Page 4, lower left col., line 13 to page 4, lower right col., line 14) Example 9, Comparative Example 9.

1.3.3 trimethylspiro [indoline-2,3'-[3H] naphtho[2.1-b] 1.4 oxadine] was dissolved in a thermosetting type polyurethane resin (Dainihon Ink

Kagaku Kogyo, Crisvon NT·150) so as to become 20% by weight. This solution was coated on one side of nylon 6 biaxis stretched film with thickness $37\,\mu$ (manufactured by Yunichika) by a bar coating process of thickness $5\,\mu$ and then heat cured at $120\,^{\circ}$ C for 2 minutes and then polyvinylidene chloride (Asahi Kasei, Saranlatex) was coated on the above mentioned polyurethane resin layer so as to become a thickness of $2\,\mu$ and dried to form a coating film, whereby a laminated was obtained. The laminate thus obtained was colorless and transparent and had no foam, no wrinkle, and no cloudiness and its whole represented uniform visibility. The same repeating test as in Example 1 was conducted fro this laminate. The result is shown in Table 2.

For comparison, the measurement result of a laminate wherein polyvinylidene chloride layer was not laminated was shown together in Table 2. It is clear that repeating life was prolonged by laminating both sides of the photochromic layer with transparent material layers.